

**Das Emissionsspektrum
gebundener Excitonen in
Zinkoxydkristallen in Abhängigkeit
von Temperatur und uniaxialer
Verspannung**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Christian Solbrig
aus

Erlangen

1967

Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York
1968

1972 121

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 29.11.1967

Dekan: Professor Dr.W.Haupt

Erstberichterstatter: Professor Dr.E.Mollwo

Zweitberichterstatter: Professor Dr.H.Wegener

Sonderdruck aus:

Zeitschrift für Physik 211, 429-451 (1968)

Das Emissionsspektrum gebundener Excitonen in Zinkoxydkristallen in Abhängigkeit von Temperatur und uniaxialer Verspannung

CHR. SOLBRIG

Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 15. Januar 1968

Dependence of the Emission Spectrum of Bound Excitons in Zinc Oxide Crystals on Temperature and Uniaxial Stress

The recombination radiation of bound excitons in ZnO-crystals (spectral range 3,38—3,35 eV at 4.2 °K) and the adjacent phonon-assisted spectrum have been studied at temperatures between 4.2 °K and 90 °K. The phonon-assisted spectrum changes its structure at about 30 °K. With increasing temperature the exciton lines shift toward smaller quantum energies ($\Delta E \sim T^2$) and their half width H increases ($H \sim T^2$). The line shift is explained by a band gap variation due to deformation potential coupling of the holes to TA phonons. The line width is explained by broadening of an infinitely sharp line under the influence of the mean square fluctuation of thermally generated crystal deformations. The influence of uniaxial stress on the spectral positions of the lines has been studied.

I. Einleitung

Wird Zinkoxyd mit kurzwelligem Licht oder mit Elektronen bestrahlt, so luminesziert es im grünen und ultravioletten Spektralbereich. Die ultraviolette Bande schließt sich an die langwellige Seite der Eigenabsorptionskante an. Über ihre Struktur wird bereits 1938 von EWLES¹ und 2 Jahre später von KRÖGER² berichtet. Als Ursache für die einzelnen Maxima der Bande wird dabei ein elektronischer Übergang in verschiedene Schwingungszustände des Kristalls vermutet. Eine genauere Deutung wird 1954 von KRÖGER und MEYER³ gegeben. Sie vergleichen die Abstände der Maxima in der UV-Bande mit Werten aus Absorptionsmessungen im Ultraroten. Das Ergebnis ist die Erklärung der Modulation der UV-Bande des Zinkoxyds durch einen elektronischen Übergang unter gleichzeitiger Emission von transversal und longitudinal optischen Phononen. Bei der Frage nach der Art des elektronischen Übergangs wird für die Excitonenrekombination plädiert. 1959 wird erstmals die Polarisation einer „Kantenlumineszenz“ an ZnO-Kristallen gemessen⁴

¹ EWLES, J.: Proc. Roy. Soc. (London) A **167**, 34 (1938).

² KRÖGER, F. A.: Physica **7**, 1 (1940).

³ KRÖGER, F. A., u. H. J. MEYER: Physica **20**, 1149 (1954).

⁴ ANDRESS, B., u. E. MOLLWO: Naturwissenschaften **46**, 623 (1959).

und durch Übergänge in zwei verschiedenen polarisierte Valenzbänder erklärt. Aufgrund der Halbwertsbreite des kurzwelligen Hauptpeaks der Bande (≈ 4 kT bei Temperaturen über 90°K) kommt ANDRESS⁵ zur Deutung dieses Peaks als Emission des Band-Band-Übergangs. Neuere Messungen von REYNOLDS et al.⁶ zeigen, daß das Maximum der UV-Bande bei tiefen Temperaturen ($4,2^\circ\text{K}$ und darunter) in zahlreiche scharfe Linien aufspaltet, die auf Rekombination von gebundenen Excitonen zurückzuführen sind.

Aufgabe dieser Arbeit ist es, den Einfluß von Temperatur und uniaxialer Verspannung auf das Emissionsspektrum der gebundenen Excitonen des Zinkoxyds zu untersuchen.

II. Versuchsmaterial und Versuchsanordnung

a) Versuchsmaterial, Temperaturmessung und Lumineszenzanregung

Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden an synthetischen ZnO-Einkristallen durchgeführt, die aus der Dampfphase gezogen waren. Als brauchbar erwiesen sich dabei nur undotierte Kristalle mit einer Leitfähigkeit unter $1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Stark indium- oder kupferdotierte Kristalle^{7,5} zeigten kein Linienspektrum mehr, vermutlich wegen zu starker Verzerrung des Kristallgitters. Unbrauchbar waren auch Kristalle von unregelmäßigem Wuchs. Auch bei anscheinend regelmäßig gewachsenen Exemplaren war vielfach noch mit züchtungsbedingten, natürlichen Verspannungen zu rechnen.

Für die Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur und für die uniaxiale Verspannung parallel zur *c*-Achse wurden bleistiftförmige Sechskantkristalle verwendet mit einem Durchmesser zwischen 0,6 und 1,2 mm und einer Länge zwischen 5 und 10 mm. Schwierigkeiten traten bei den Messungen mit uniaxialer Verspannung senkrecht zur *c*-Achse auf. Zur Verfügung standen nur einige senkrecht zur *c*-Achse geschnittene Scheiben mit einem maximalen Durchmesser von 4 mm. Aus diesen Scheiben mußten Stäbe mit rechteckigem Querschnitt und mit Fuß zum Einschmelzen herausgeschliffen werden. Dadurch wurden ihre Abmessungen sehr klein. Außerdem waren sie von Natur aus mehr oder weniger verspannt.

Die stabförmigen Kristalle wurden mit einem Ende in einen Silbertropfen eingeschmolzen (s. hierzu Fig. 2). Das war für einen guten thermischen Kontakt ausreichend. Der Silbertropfen wurde mit Weichlot auf ein Kupferklötzchen aufgelötet und dieses an den Kühlblock des

⁵ ANDRESS, B.: Z. Physik **170**, 1 (1962).

⁶ REYNOLDS, D.C., C.W. LITTON, and T.C. COLLINS: Phys. Rev. **140**, A 1726 (1965).

⁷ BOGNER, G., and E. MOLLWO: J. Phys. Chem. Solids **6**, 136 (1958).

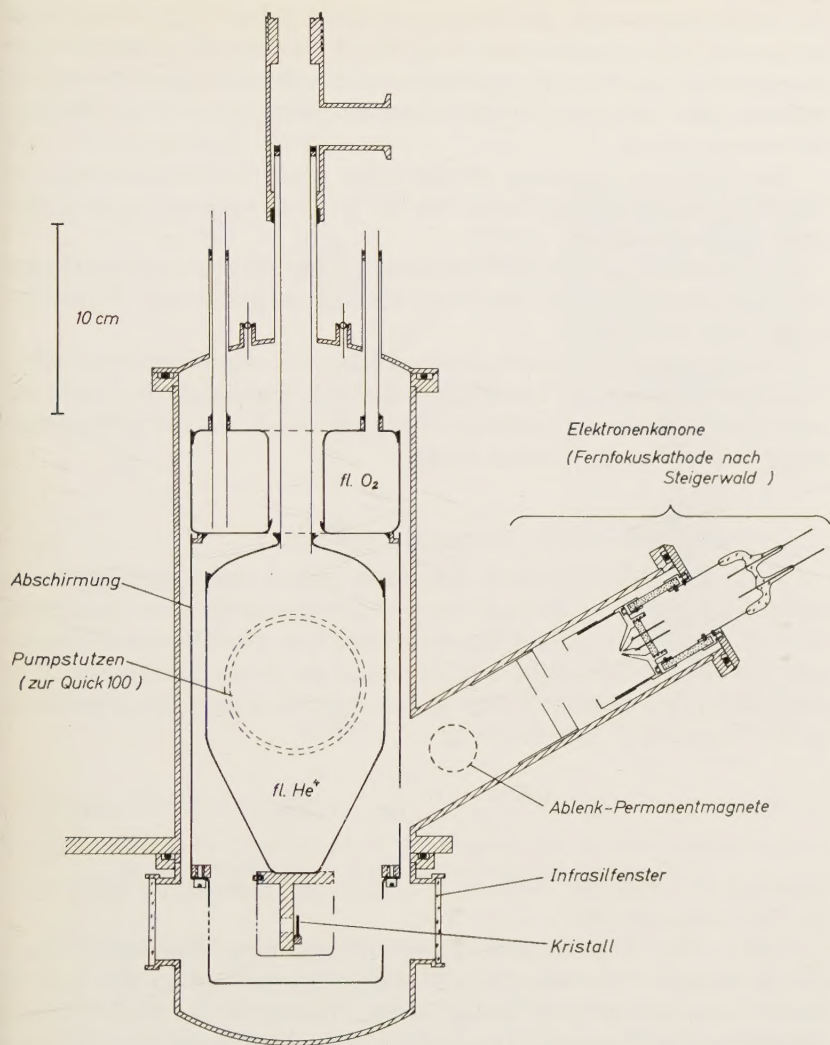


Fig. 1. Vakuumgefäß mit Heliumkryostat und Elektronenkanone. Die Flüssigsauerstoff-Abschirmung kann zur Verminderung der Zimmertemperatur-Einstrahlung mit Fenstern aus kristallinem Quarz ($\perp c$ geschnitten) versehen werden. Betriebsspannung der Elektronenkanone $U=7$ kV, normaler Strahlstrom $J=0,5$ bis $5 \mu\text{A}$. Der Elektronenstrahl wird durch verschiebbare Permanentmagnete abgelenkt (Schutz des Kristalls vor der thermischen Strahlung des Wolfram-Glühfadens). Brennfleckgröße des Elektronenstrahls am Ort des Kristalls: ca. $0,2$ mm breit, 2 bis 5 mm hoch. Mittels der Wehneltspannung (dritte Glasdurchführung, nicht eingezeichnet) kann der Elektronenstrahl zerhackt werden; Abschaltzeit etwa 50 Nanosekunden

Kryostaten angeschraubt. Die Temperaturerhöhung des Kristalls betrug dann $0,02^{\circ}\text{K}$ pro mW Elektronenstrahl-Beschußleistung. Dieser Wert wurde aus der Spektralverschiebung der Excitonlinien für Beschußleistungen bis zu 400 mW ermittelt. Die Einschmelzverspannungen erstreckten sich bei dieser Kristallhalterung bis ca. 1 mm über die Einschmelzung hinaus.

Die Temperaturmessung erfolgte über einen Kohlewiderstand der Fa. Allen Bradley USA. Ebenso wie der Kristall war auch er am Kühlblock festgeschraubt.

Spektren bei Temperaturen zwischen $4,2$ und 107°K wurden während des Aufwärmens von Kryostat und Kristall aufgenommen (Aufwärm-dauer einige Stunden).

Die Anregung der Lumineszenz erfolgte im allgemeinen mit Elektronenstrahl. Wahlweise konnte sie auch durch Einspiegeln der Strahlung einer Quecksilberhochdrucklampe HBO 200 durch das spektrographen-seitige Fenster des Kryostaten erfolgen.

b) Verspannvorrichtung

Wirkt auf einen senkrecht stehenden, unten eingespannten, rechteckigen Balken in der Höhe h über der Einspannstelle eine horizontale Kraft K , so treten im Balken längsgerichtete Zug- und Druckspannungen auf. Für eine gegebene Höhe z ist die Spannung an der Balkenoberfläche am größten, die neutrale Faser ist unverspannt. Längs der Oberfläche ist die Spannung S gegeben durch:

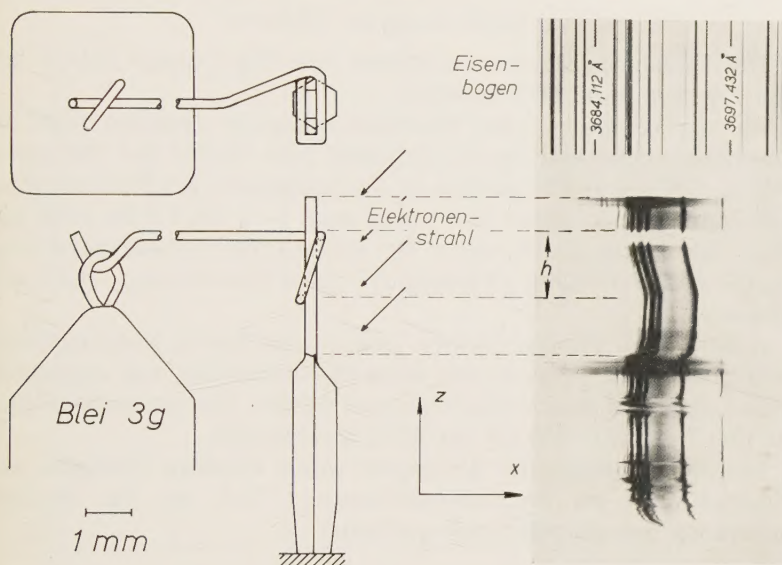
$$S = \frac{6K(h-z)}{bd^2} \quad \text{für } 0 \leq z \leq h,$$

dabei ist b = Breite des Balkens, d = Dicke des Balkens, z = Höhe über der Einspannstelle. Für $z > h$ ist $S = 0$.

Die in Fig. 2 dargestellte Verspannvorrichtung funktioniert nach diesem Prinzip. Der ursprünglich sechseckige Kristall ist am Fuß in Silber eingeschmolzen, in seinem oberen Teil ist er auf Rechteckform geschliffen. Ein Federstahldraht von 0,2 mm Durchmesser ist zu einer rechteckigen Schlinge mit der Höhe h gebogen. Die auf den Balken wirkende Horizontalkraft K wird dadurch erzeugt, daß an einem Hebelarm der Länge L ein Bleigewicht G angehängt wird. Wegen der Gleichheit der Momente gilt: $K \cdot h = L \cdot G$. Die Höhe $z = 0$ ist durch den unteren Quersteg der Schlinge gegeben. Die Spannung an der Kristalloberfläche ist somit:

$$S = \frac{6LG}{bd^2} \cdot \frac{h-z}{h} \quad \text{für } 0 \leq z \leq h.$$

Das bedeutet einen linearen Spannungsanstieg von $S=0$ am oberen Ende bis $S=S_{\max}$ am unteren Ende der Schlinge. Die verwendete Hebel­länge L betrug 10–15 mm, die Höhe h der Schlinge 1,0–1,5 mm, das Bleigewicht G 1–5 p, der Balkenquerschnitt $b \times d$ um $0,6 \times 0,2$ mm. Erreicht wurden damit Spannungen S bis zu 12 kp/mm^2 . Bei größeren Spannungen brachen die Kristalle.



Verspannvorrichtung

Spektrogramm

Fig. 2. Experimentelle Anordnung für die Messung der Spektralverschiebung der Excitonenlinien durch uniaxiale Verspannung (schematisch)

Alle Messungen der Spektralverschiebung durch uniaxiale Verspannung wurden bei $4,2^\circ \text{K}$ durchgeführt. Vor dem Einbau wurden die Kristalle durch Ätzen mit 85%iger Orthophosphorsäure von Schleifrückständen gesäubert und außerdem die durch das Schleifen zerstörte Oberfläche von 10–20 μ Dicke abgetragen.

c) Spektrograph

Der Kristall wurde mit einer Quarzlinse ($f=10 \text{ cm}$) ca. 2fach vergrößert auf den Eingangsspalt des Spektrographen abgebildet. Hierbei handelte es sich um einen 2 m-Gitterspektrographen der Fa. Bausch u. Lomb Incorporated, Rochester N.Y. mit einem Plangitter mit 2160 Strichen/mm. Die blaze-Wellenlänge des Gitters war 5000 Å . Die in der

1. Ordnung erhaltene Lineardispersion betrug zwischen 1,5 und 2,2 Å/mm; für den Spektralbereich um 3700 Å betrug sie in der 2. Ordnung 0,7 Å/mm. Das theoretische Auflösungsvermögen für das nahe Ultraviolett war in der 1. Ordnung etwa $\Delta\lambda \approx 0,02$ Å; das praktisch erreichte war etwa um den Faktor 3 geringer.

d) Registrierung der Spektren

Die Aufnahmen wurden auf Platten vom Typ Gevaert 23 D 56 und Film vom Typ Ilford HPS gemacht.

Für die Vermessung und Photometrierung der Spektren stand ein Schnellphotometer GII der Fa. Jenoptik Jena GmbH zur Verfügung. Für Intensitätsvergleiche genügte es, die Gradation γ der Photoemulsion näherungsweise zu kennen. Sie betrug etwa $\gamma=1$ bis 1,3 für Film und $\gamma \approx 2,7$ für Platte. Dabei ist γ die Steilheit der Schwärzungskurve: $\gamma = d(S)/d(\log Jt) = d(\log 1/T)/d(\log Jt)$. (S =Schwärzung, T =Transmission.)

Außer durch Photographieren und anschließendes Photometrieren konnten die Spektren auch über einen Photomultiplier und angeschlossenen Kompensationsschreiber registriert werden. Die verwendete Röhre war vom Typ EMI-9558 QB mit S20-Charakteristik.

Für die Messungen der Abklingzeit wurde zwischen Multiplier und Schreiber noch ein Breitbandoszillograph 175 A der Fa. Hewlett-Packard mit Sampling-Einschub geschaltet.

III. Meßergebnisse

a) Einfluß der Temperatur auf das phononassistierte Spektrum

Einen Überblick über die Lumineszenz des Zinkoxyds im Bereich zwischen 3500 und 6500 Å bei 4,2 °K gibt Fig. 3. Gezeigt ist eine nicht korrigierte Multiplier-Registrierkurve. Man erkennt deutlich die bereits bekannten Banden: eine ultraviolette und eine grüne.

Sieht man in Fig. 3 die im schraffierten Bereich liegenden Excitonenlinien als Nullphonon-Übergänge an, so fällt auf, daß bei 4,2 °K die längerwelligen Peaks vorwiegend durch Emission von 1, 2, 3 und mehr longitudinal optischen Phononen entstehen (durch gestrichelte Linien gekennzeichnet). Bei 90 °K dagegen werden jeweils 1 transversal und 0, 1, 2 oder mehr longitudinal optische Phononen emittiert (vgl. ANDRESS⁵). Der Übergang von der einen Struktur in die andere findet bei etwa 30 °K statt. Die Fig. 4 zeigt dieses phononassistierte Spektrum für verschiedene Temperaturen zwischen 4,2 und 107 °K. Die beiden Linienreihen am oberen und am unteren Rand sind Eisenbogen-Vergleichsspektren.

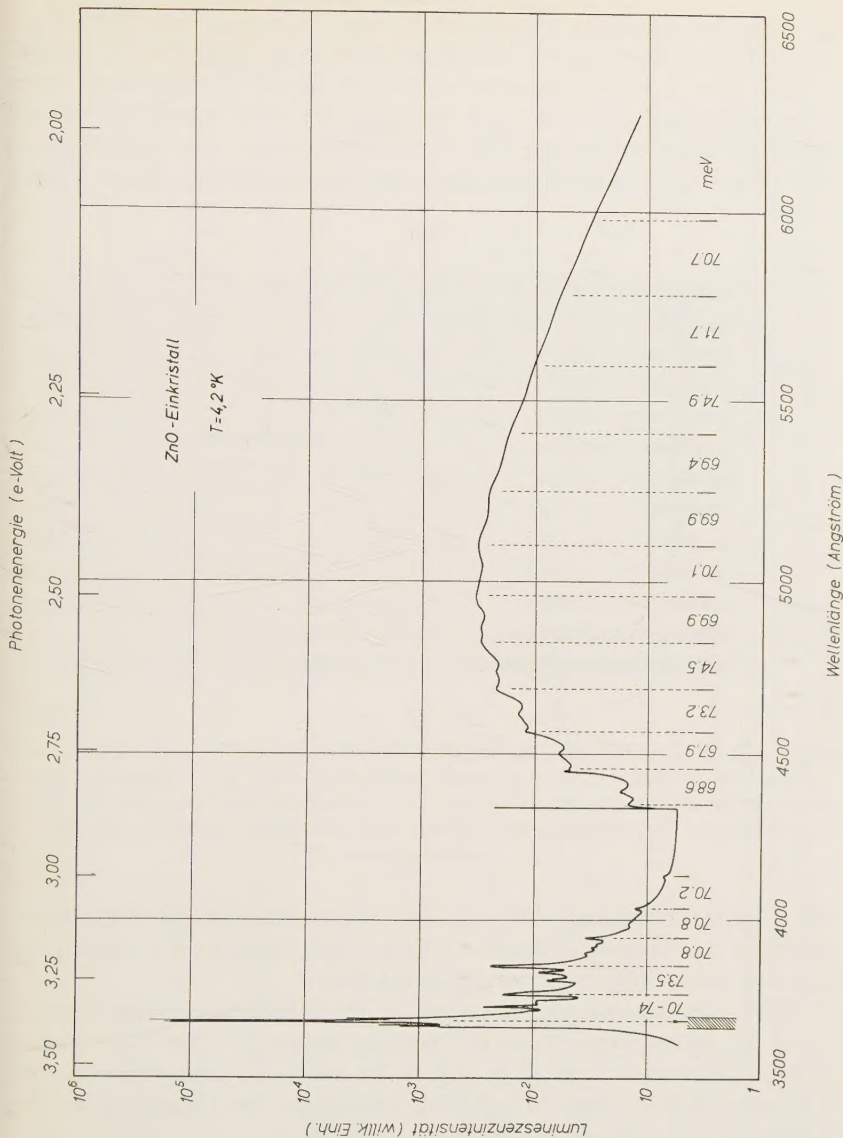


Fig. 3. Lumineszenzspektrum eines ZnO-Kristalls bei $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$. Originalregistrierung mit Photomultiplier. Die Zahlen zwischen den gestrichelten Linien geben die energetischen Abstände der Phononenpeaks an. Der gemittelte Abstand der Maxima der grünen Bande beträgt 71 meV (LO-Phonon-Energie), ihre Doppelstruktur-Aufspaltung 26 meV .

Der oben erwähnte schraffierte Bereich ist in Fig. 5 ca. 100fach gedehnt dargestellt. Er enthält die in der Einleitung erwähnten Excitonenlinien⁶. Der gezeigte Intensitätsverlauf ist die Photometerkurve einer 35 mm-Film-Aufnahme in der 2. Ordnung. Bei dieser Aufnahme war ein zur Verfügung stehendes Glan-Thompson-Prisma für Polarisationsmessungen nicht eingeschaltet. Getrennte Messungen mit diesem Prisma

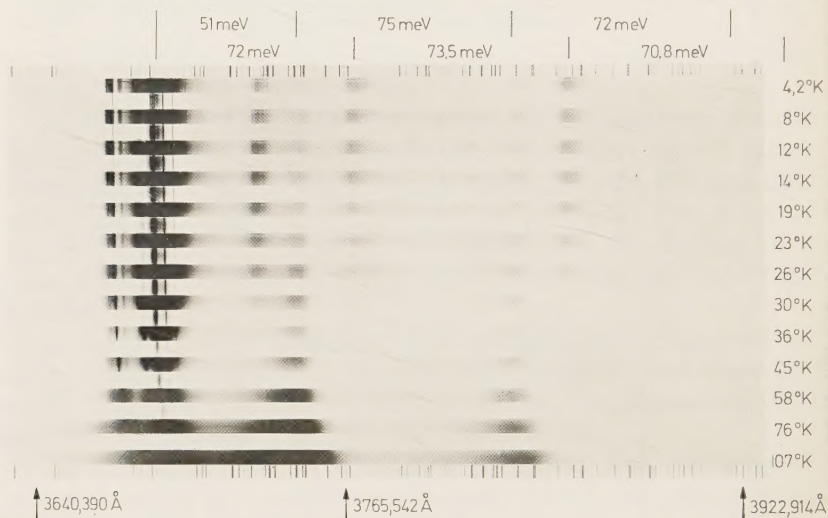


Fig. 4. Die UV-Lumineszenz-Emission eines ZnO-Kristalls bei Temperaturen zwischen 4,2 und 107 °K. Nach rechts wachsende Wellenlänge. Vom 4,2 °K-Spektrum beginnend, wurde die Belichtungszeit bis zum 107 °K-Spektrum um insgesamt Faktor 10 verlängert. Die Tieftemperaturspektren sind also relativ intensiver als hier wiedergegeben

als Analysator ergaben, daß fast alle Linien senkrecht zur kristallographischen c -Achse polarisiert sind. Die wenigen parallel zur c -Achse polarisierten Linien sind mit einem Pfeil markiert.

Im Gesamtlumineszenzspektrum der Fig. 3 fällt eine isoliert stehende Linie am kurzwelligen Ende der grünen Bande auf. Ihre Feinstruktur (Doppellinie) und Lage zeigt Fig. 6. Zu sehen ist dort wiederum die Photometerkurve einer 35 mm-Film-Aufnahme. Im Gegensatz zu den Linien der Fig. 5 ist diese Linie nicht polarisiert.

b) Einfluß der Temperatur auf die spektrale Lage der Excitonenlinien

Da alle in Fig. 5 dargestellten Linien im gleichen Maße mit Änderung der Temperatur verschoben werden, zeigt Fig. 7 für alle Linien nur eine einzige Meßkurve. Gemessen wurde die Verschiebung der Excitonen-

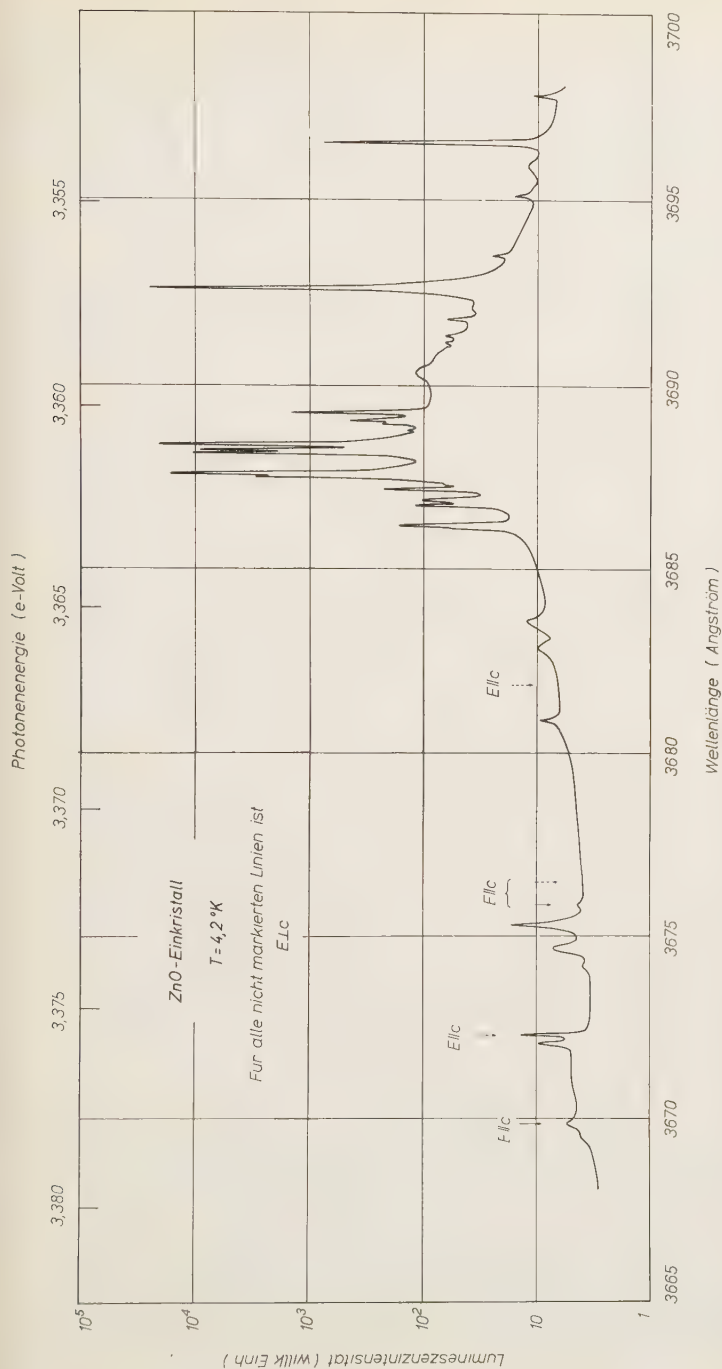


Fig. 5. Lumineszenzlinienspektrum gebundener Excitonen in einem ZnO-Kristall bei $4,2^\circ \text{K}$. Photometerkurve einer Aufnahme ohne Analysator. Nicht markierte Linien sind mit $E \perp c$ polarisiert. An den mit gestrichelten Pfeilen markierten Stellen sind mit einem Analysator Linien mit $E \parallel c$ festzustellen. Die Intensitätsverhältnisse der meisten Linien sind vom Kristallexemplar abhängig. Ihre spektrale Lage dagegen nicht

linien bezogen auf deren Lage bei $4,2^\circ\text{K}$. Bezeichnet man mit E_T die energetische Lage einer Linie bei der Temperatur T , dann geben die Meßpunkte der Fig. 7 die Werte $E_T - E_{4,2^\circ\text{K}}$ an. Eingezeichnet ist eine Gerade der Form $\Delta E = E_T - E_{0^\circ\text{K}} = -\gamma T^2$ mit $\gamma = 0,74 \times 10^{-6} \text{ eV}/(^{\circ}\text{K})^2$. Das negative Vorzeichen bedeutet eine Verschiebung zu kleineren Energien hin, also ins Langwellige. Aus der Gleichung $\Delta E = -\gamma T^2$ ergibt sich

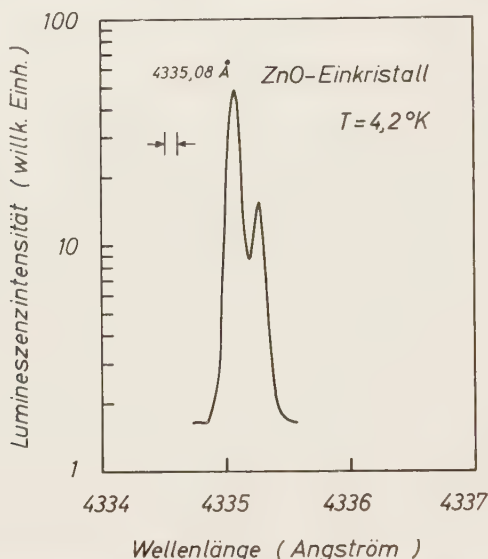


Fig. 6. Photometerkurve der Linie $4335,08 \text{ \AA}$. Die angedeutete spektrale Auflösung kommt durch den 50μ -Eingangsspalt des Spektrographen zustande

für $T = 4,2^\circ\text{K}$: $\Delta E = E_{4,2^\circ\text{K}} - E_{0^\circ\text{K}} = -0,013 \text{ meV}$. Dieser Wert entspricht auf der Photoplatte einer Linienverschiebung von weniger als $1/100 \text{ mm}$ und ist damit kleiner als die Meßgenauigkeit. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist also $E_{4,2^\circ\text{K}}$ mit $E_{0^\circ\text{K}}$ identisch. Die Meßpunkte können also ebensogut für den Bezugspunkt $T = 0^\circ\text{K}$ gelten.

c) Einfluß der Temperatur auf die Linienbreite

Außer der Lage der Linien kann man den Spektralaufnahmen noch zwei Charakteristika entnehmen. Einerseits nimmt mit steigender Temperatur die Plattenschwärzung ab (in Wirklichkeit stärker als aus Fig. 4 ersichtlich, da das 107°K -Spektrum um den Faktor 10 länger belichtet wurde als das $4,2^\circ\text{K}$ -Spektrum), und andererseits werden die Linien verwaschen. In Fig. 8 ist ihre Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Aufnahmen dazu wurden in der 2. Ordnung gemacht. Die anderen in Fig. 5 dargestellten Linien verhalten sich im

Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Wegen der groben photometrischen Intensitätsauswertung sind die Meßpunkte nicht sehr genau. Bei Temperaturen unter 10 °K wird außerdem die Grenze des apparativen Auflösungsvermögens erreicht. Eingezeichnet ist eine Gerade der Form

$$H = \alpha T^2 \quad \text{mit} \quad \alpha = 6 \times 10^{-7} \text{ eV}/(\text{°K})^2.$$

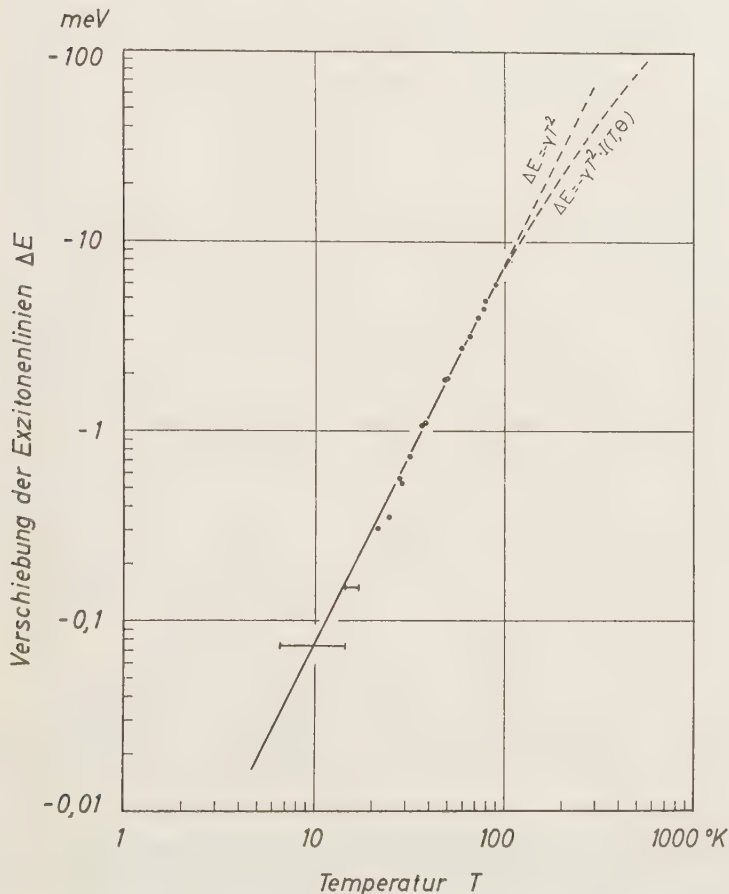


Fig. 7. Verschiebung der Excitonenlinien gegenüber ihrer Lage bei 4,2 °K als Funktion der Temperatur. Bezüglich der gestrichelten Kurven vgl. Text

Zum Vergleich ist die thermische Energie $H = kT$ (k = Boltzmannkonstante) eingetragen. Die theoretische Halbwertsbreite von $4kT$ für den Band-Band-Übergang liegt bei Heliumtemperatur mindestens um den Faktor 40 über der Halbwertsbreite der Excitonenlinien.

d) Abklingdauer von ultravioletter und grüner Lumineszenz

Für die Diskussion der Linienbreite ist das Abklingverhalten ein wesentlicher experimentell faßbarer Parameter. Gemessen wurde bei Zimmertemperatur, bei 90 °K (fl.O₂) und bei 4,2 °K (fl.He). Über die gesamte ultraviolette Lumineszenz hinweg bis an die grüne Bande heran

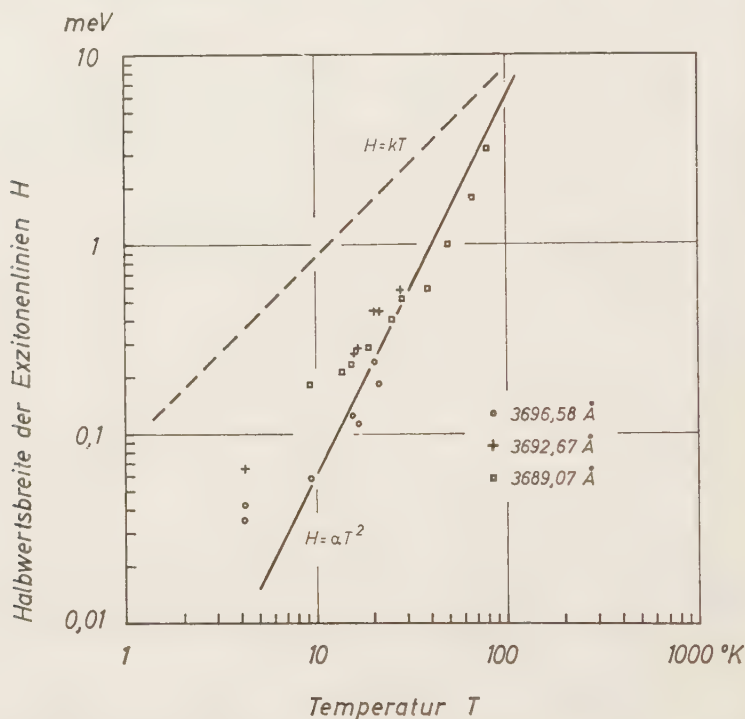


Fig. 8. Halbwertsbreite einiger Exzitonlinien als Funktion der Temperatur

ergab sich bei diesen 3 Temperaturen ein Intensitätsabfall von 90 % auf 10 % der Anfangsintensität in einer Zeit von ca. 50 nsec. Dies entspricht der Abschaltzeit des Elektronenstrahls. Ein überlagertes langsames Abklingen, das mit etwa 3 % der Ausgangsintensität begann (Abklingdauer 1–2 μ s), wurde nicht näher untersucht.

Die für die grüne Bande gemessene Abklingdauer war nicht apparativ bedingt. Wie schon von STENZ mit Drehspiegel gemessen⁸, hängt sie bei Zimmertemperatur stark von der Ausgangsleitfähigkeit des Kristalls ab. Für 3 gemessene Kristalle ergaben sich Werte zwischen 1 und 30 μ s,

⁸ STENZ, H.: Erlanger Doktorarbeit 1966 (im Druck).

wobei kein exponentielles Abklingen vorlag. Bei der Temperatur des flüssigen Heliums zeigten diese Kristalle einheitliches Abklingverhalten mit einer Abklingzeit von $0,4 \mu\text{s}$. Der Intensitätsabfall war dabei über die erste Zehnerpotenz exponentiell.

e) Vergleich von Elektronenstrahl- und optischer Anregung

Die optische Anregung erfolgte mit einer Quecksilberhochdrucklampe mit vorgeschaltetem Nickelsulfat-Flüssigkeitsfilter⁹ plus Schottfilter UG 11. Diese Filterkombination läßt vorwiegend die Linie $313 \text{ m}\mu$ durch. Die Linie $365 \text{ m}\mu$ wird nicht mehr meßbar durchgelassen. Wie schon von STENZ⁸ angegeben, läßt sich damit bei 90°K nicht nur die grüne Bande, sondern auch die ultraviolette Bande anregen, wobei die spektrale Verteilung dieselbe ist wie bei Elektronenstrahlanregung.

Erst die Heliumtemperatur läßt einige im Gesamtlumineszenzspektrum kaum auffällige, bei der hier verfügbaren Auflösung jedoch sehr markante Unterschiede erkennen. Diese Unterschiede bestehen darin, daß bei UV-Anregung einige wenige Excitonenlinien gegenüber dem übrigen Spektrum eine Intensitätssteigerung von ein bis zwei Größenordnungen erfahren. Eine dieser Linien ist die in Fig. 11 mit $3680,94 \text{ \AA}$ bezeichnete. Weitere 7 derartige Linien treten bei Elektronenstrahlanregung nur mit kleiner Intensität auf, sind stark vom Kristall exemplar abhängig (vermutlich also dotierungsabhängig) und liegen außerhalb der Fig. 5 und Fig. 11 in Richtung längerer Wellen. Ihre Wellenlängen bei Heliumtemperatur liegen bei $3714,25$; $3715,38$; $3717,75$; $3718,44$; $3719,02$; $3722,48$ und $3731,15 \text{ \AA}$. Die intensivste davon ist die Linie $3731,15 \text{ \AA}$.

f) Verspannung parallel zur c-Achse (Fig. 10a)

Die Erzeugung der Verspannung wurde bereits in Kap. II b anhand von Fig. 2 besprochen. Die Verspannung $\varepsilon_i = \Delta l/l$ ist mit der Spannung S_j über den Kompressibilitätstensor (s_{ij}) verknüpft. Für uniaxiale Verspannung parallel zur c-Achse gilt: $\varepsilon_3 = s_{33} S_3$.

Da die Eindringtiefe der Elektronen nur einige Mikron beträgt, wird nur der Verspannungszustand der obersten Kristallschicht sichtbar gemacht und dieser ist nur von der Koordinate z abhängig.

Ein solches Spektrogramm ist im rechten Teil der Fig. 2 gezeigt. Im Eisenbogen-Vergleichsspektrum sind zur Orientierung die Wellenlängen von 2 Linien eingetragen. Man sieht daraus, daß die Excitonenlinien im Falle der dargestellten Zugspannung ins Langwellige verschoben werden. Die Umkehrung der Spannung in eine Druckspannung durch Umdrehen der Stahldrahtschlinge, so daß der Hebelarm nach rechts zeigt, kehrt auch

⁹ PELLICORI, S. F.: Appl. Optics **3**, 361 (1964).

das Vorzeichen der Linienverschiebung um. Aus dem Spektrogramm ist weiterhin zu ersehen, daß die spektrale Verschiebung der Exzitonenlinien der Spannung direkt proportional ist: Der obere Teil zeigt keine Verschiebung; in Abwärtsrichtung steigt die Verschiebung längs der Schlinge linear an (s. Kap. II b) und bleibt dann auf diesem Wert. Am unteren Ende des geschliffenen Stückes geht wegen der starken Querschnittserweiterung die Spannung und damit auch die Spektralverschiebung praktisch auf Null zurück. Die Zacken im darunterliegenden Teil sind auf bei der Züchtung erzeugte Verspannungen zurückzuführen.

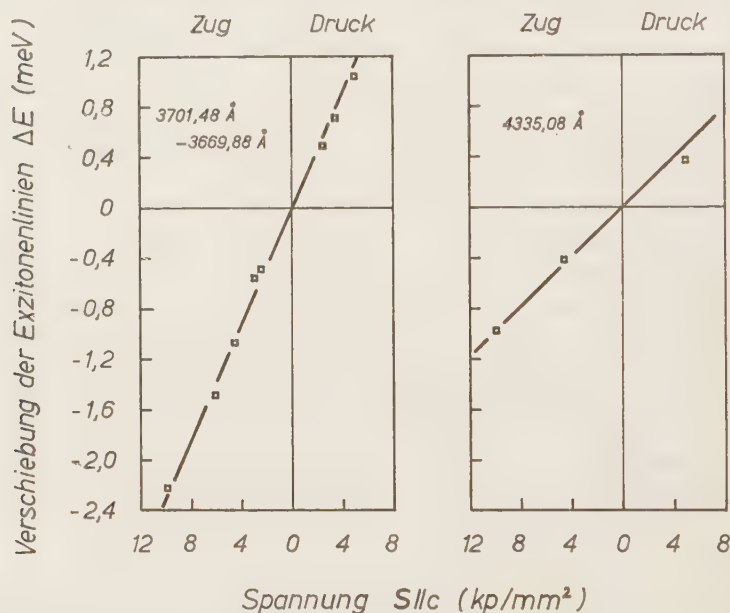


Fig. 9. Spektralverschiebung der Exzitonenlinien bei uniaxialer Verspannung parallel zur c -Achse ($S_{||c}$)

Alle Linien im Bereich des Maximums der ultravioletten Lumineszenz werden nach Betrag und Richtung gleich verschoben. In Fig. 9 ist das quantitative Ergebnis dieser Messungen aufgetragen. Der rechte Teil dieser Figur betrifft die am kurzwelligen Ende der grünen Lumineszenz liegende Linie 4335,08 Å (s. Fig. 6). Sie zeigt vergleichsweise eine wesentlich geringere Verschiebung.

Oft war die Spektralverschiebung ΔE am unteren Quersteg der Schlinge, wo die Spannung ihren Höchstwert erreicht, nicht meßbar. Zum Teil lag es daran, daß bei Druckspannungen diese Stelle durch den Steg abgedeckt war, teils lag es an Linienverzerrungen durch überlagerte

natürliche Spannungen. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte deshalb durch Ausmessen der Neigung der Spektrallinie dx/dz im „Schlingensteinück“. Multiplizieren dieser „Steilheit“ mit der Höhe h der Schlinge ergab dann ΔE . Die dieser Energieverschiebung zugeordnete Spannung S beträgt:

$$S = \frac{6LG}{bd^2} \quad (\text{s. Kap. II b}).$$

g) *Verspannung senkrecht zur c-Achse* (Fig. 10b)

Die uniaxialen Verspannungen senkrecht zur c -Achse wurden auf die gleiche Weise erzeugt wie die parallel zur c -Achse. Wie bereits erwähnt (Kap. IIa), standen nur ein paar senkrecht zur c -Achse geschnittene Scheiben zur Verfügung. Der maximale Durchmesser der Scheiben betrug 4 mm, die Dicke etwa 1 mm. Die aus diesem Ausgangsmaterial herausgeschliffenen, rechteckigen Verspannbalken mit einer Breite von ca. 0,6 mm und einer Dicke von ca. 0,2 mm wurden teils mit c -Achse in Richtung der Dicke, teils mit c -Achse in Richtung der Breite gewählt. Der Grund dafür war, daß für diese Verspannungsrichtung drei verschiedene Polarisationsrichtungen der Lumineszenzstrahlung (Fig. 10b) zu untersuchen waren:

1. Elektrischer Vektor E parallel zur c -Achse (und damit senkrecht zur Spannung S).

2. Elektrischer Vektor E senkrecht zur c -Achse jedoch parallel zur Spannung S .

3. Elektrischer Vektor E senkrecht zur c -Achse und senkrecht zur Spannung S .

An einem Balken konnten nur jeweils zwei dieser Fälle untersucht werden.

Im Gegensatz zur Reaktion der Excitonenlinien auf Verspannung parallel zur c -Achse zeigen sie bei dieser Wahl der Verspannungsrichtung unterschiedliches Verhalten. Dies ist in Fig. 11 dargestellt. Der obere Teil der Darstellung ist wieder eine Photometerkurve der Linien

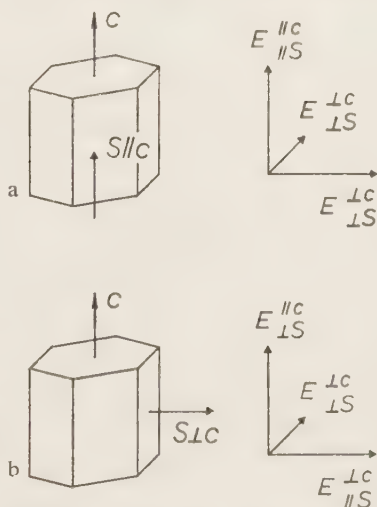


Fig. 10. Schematische Darstellung der möglichen Orientierungen des elektrischen Vektors E der Lumineszenzstrahlung bezüglich der Spannung S für die beiden Fälle $S \parallel c$ und $S \perp c$

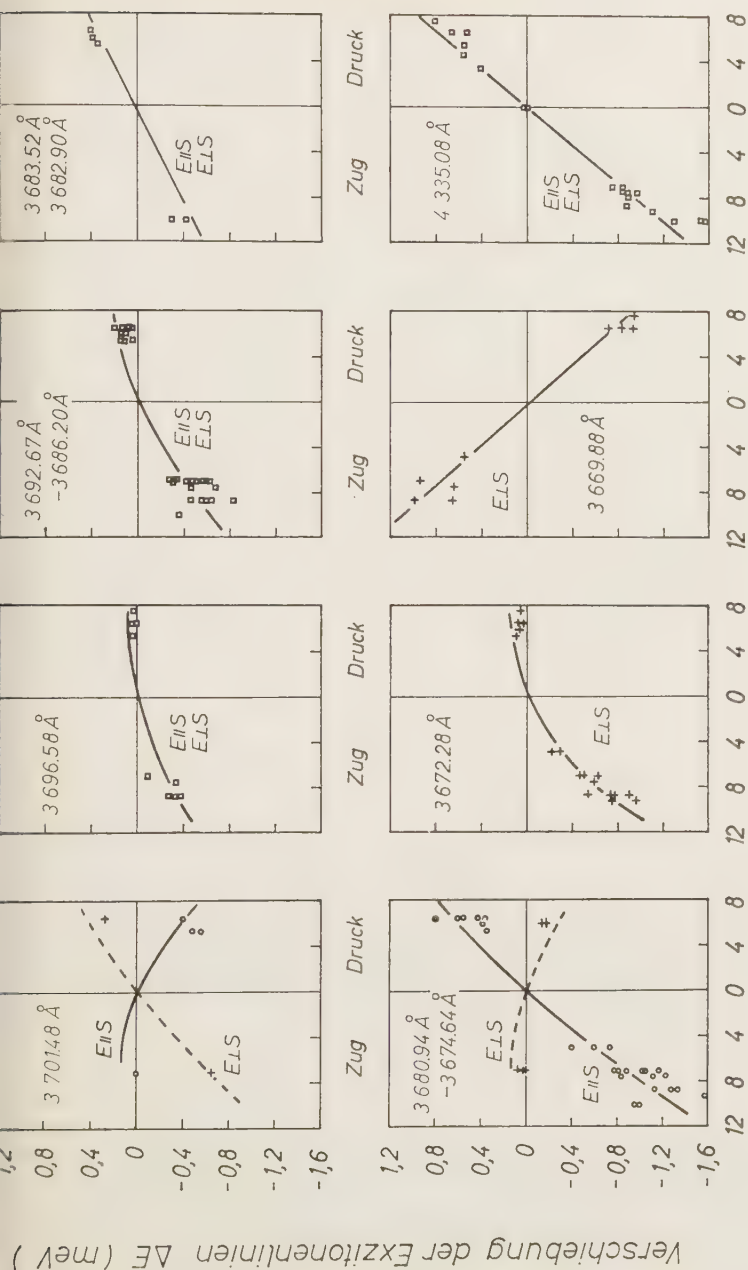
Spannung SLc (kp/mm^2)

Fig. 12. Spektralverschiebung bzw. Aufspaltung der Exzitonlinien bei uniaxialer Verspannung senkrecht zur c -Achse (SLc). Im Falle der Linie 4335,08 Å gilt die Meßkurve für die 3 möglichen Polarisationsrichtungen (vgl. Fig. 10b)

Fig. 11 dargestellten Linien. Am deutlichsten ist die nicht-spannungsproportionale Verschiebung an der intensivsten Linie mit $E\parallel c$ (3672,28 Å) zu sehen. Während sie durch eine Druckspannung nur sehr wenig verschoben wird, erfährt sie durch eine Zugspannung eine relativ starke Verschiebung. Der Koeffizient für ihre Spannungsverschiebung $d(\Delta E)/dS$ ist positiv (dabei ist S positiv gerechnet für Druck und negativ für Zug). Die nächstschwächere Linie mit $E\parallel c$ (3669,88 Å) zeigt völlig anderes Verhalten: Eine Verschiebung *proportional* der Spannung und einen *negativen* Koeffizienten der Spannungsverschiebung. Besonders erwähnenswert ist noch das Verhalten der Linie 3701,48 Å und das der Gruppe von 3680,94 bis 3674,64 Å. Beide werden nicht einfach verschoben, sondern spalten in zwei senkrecht zueinander polarisierte Komponenten auf (eine Komponente mit $E\parallel S$ und eine mit $E\perp S$). Die Komponenten der Linie und die der Gruppe verhalten sich komplementär. Die Komponente mit $E\perp S$ für die Linie 3701,48 Å (in Fig. 11 und 12 gestrichelt gezeichnet) zeigt dasselbe Verhalten wie die Komponente mit $E\parallel S$ für die Gruppe 3680,94 bis 3674,64 Å (durchgezogene Linie in Fig. 11 und 12) und umgekehrt.

Die hier erläuterten Messungen wurden vorwiegend an zwei Kristallen gemacht. Die Vielzahl der Meßpunkte kam durch Variation des angehängten Verspannungsgewichtes, durch Verwendung von Rück- und Vorderseite der Kristalle und durch Variation des Vorzeichens der Spannung (Zug oder Druck durch Umdrehen der Stahldrahtschlinge) zustande. Die Zahl der Meßpunkte ist daher nicht unbedingt ein Maß für die Genauigkeit der Messung.

IV. Diskussion

a) Temperaturabhängigkeit des Bandabstandes

Die Rekombinationsenergie eines an eine Störstelle gebundenen Excitons unterscheidet sich von der Energie des Bandabstandes nur durch zwei kleine Bindungsanteile. Der erste ist die Bindungsenergie des Elektron-Loch-Paares, der zweite die Bindungsenergie dieses Paares an die Störstelle. Für Wannier-Excitonen ist die Rydbergkonstante R_{exc} mit der Rydbergkonstanten für das Wasserstoffatom R_H über die Dielektrizitätskonstante ϵ und die reduzierte Masse μ verknüpft:

$$R_{\text{exc}} = R_H \frac{\mu}{m_0} \cdot \frac{1}{\epsilon^2}.$$

Für ZnO ist $\epsilon \approx 8,5$ und $\mu = 0,2 m_0^{10}$. Das ergibt für ein Exciton im Grundzustand ($n=1$) etwa 40 meV als Bindungsenergie des Elektron-Loch-Paares. Die Bindungsenergie dieses Excitons an die Störstelle

¹⁰ PARK, Y. S., C. W. LITTON, T. C. COLLINS, and D. C. REYNOLDS: Phys. Rev. **143**, 512 (1966).

erweist sich experimentell als etwa von gleicher Größe. Es ist dies die Energiedifferenz zwischen Grundzustand des A -Excitons E_A und dem Grundzustand des gebundenen Excitons E_B . Für 1,2 °K gilt: $E_A = 3,3931 \text{ eV}^{10}$; $E_B = 3,35 - 3,38 \text{ eV}$ (Fig. 5).

Nimmt man diese beiden Bindungsenergien als temperaturunabhängig an, so stellt die in Kap. IIIb beschriebene Messung (s. Fig. 7) die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Bandabstandes dar.

Im Jahre 1951 wurde von FAN¹¹ die Temperaturabhängigkeit des Bandabstandes bei Halbleitern mit einer Verschiebung der Energieterme durch die Gitterschwingungen (Theorie des Deformationspotentials) begründet. Die Ergebnisse der Arbeit von FAN, hergeleitet für *hohe* Temperaturen, sagen (in Übereinstimmung mit dem Experiment; vgl. z. B.⁵) eine lineare Abhängigkeit des Bandabstandes von der Temperatur voraus.

Die in den Jahren danach erfolgten Bestimmungen des Bandabstandes bei *tiefen* Temperaturen, und zwar speziell am CdTe¹²⁻¹⁴, waren der Anlaß für eine 1965 veröffentlichte Rechnung von MAHAN¹⁵. Für tiefe Temperaturen ($T \ll \Theta$, Θ = Debytemperatur) findet er nach der Theorie des Deformationspotentials für Elektron-Phonon-Kopplung eine T^2 -Abhängigkeit des Bandabstandes von der Temperatur. Quantitativ ergibt sich die Temperaturverschiebung der Leitungsbandkante (E_c) bzw. der Valenzbandkante (E_v) zu:

$$\Delta E_\sigma = -\gamma T^2 \cdot I_1(T, \Theta) \quad \sigma = c, v$$

$$I_1(T, \Theta) = \frac{6}{\pi^2} \int_0^{\Theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \quad I_1(0, \Theta) = 1$$

$$\gamma = \frac{E_0^2 \cdot m_\sigma \cdot k_B^2}{6 \rho \hbar^3 c_s^3}$$

Dieses Ergebnis gilt für nichtpolare Kristalle und Kopplung der Elektronen an longitudinal akustische Phononen. Dabei bedeuten: ρ = Dichte, c_s = Schallgeschwindigkeit, k_B = Boltzmannkonstante, m_σ = effektive Masse im Leitungsband bzw. Valenzband. E_0 ist die Deformationspotentialkonstante: Wird ein Kristall deformiert, so kann man die Lage des unteren Randes E_c des Leitungsbandes (oberen Randes E_v des

¹¹ FAN, H. Y.: Phys. Rev. **82**, 900 (1951).

¹² HALSTED, R. E., D. T. F. MARPLE, M. LORENZ, and B. SEGALL: Bull. Am. Phys. Soc. **6**, 148 (1961).

¹³ THOMAS, D. G.: J. Appl. Phys., Suppl. **32**, 2298 (1961).

¹⁴ HALSTED, R. E., M. LORENZ, and B. SEGALL: J. Phys. Chem. Solids **22**, 109 (1961).

¹⁵ MAHAN, G. D.: J. Phys. Chem. Solids **26**, 751 (1965).

Valenzbandes) als Funktion der Komponenten x_{ij} des Deformationstensors betrachten¹⁶. Bei Entwicklung von E_c in eine Reihe nach den x_{ij} erhält man

$$E_c = E_c(0) + \sum_{i,j} a_{ij} x_{ij} + \dots$$

Für kubische Kristalle ist $a_{11} = a_{22} = a_{33} = E_0$ und $a_{ij} = 0$ für $i \neq j$ und damit $E_c = E_c(0) + E_0 \cdot \delta V/V$ ($\delta V/V =$ relative Volumenänderung).

In dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Temperaturgebiet (s. Fig. 7) gilt wegen $\Theta = 416^\circ \text{K}$ ¹⁷ praktisch $\Delta E = -\gamma T^2$; ($I_1(T, \Theta) \approx 1$). Nach diesem Zusammenhang müßten sich also aufgrund der eingangs der Diskussion gemachten Bemerkungen die Excitonenlinien mit der Temperatur verschieben. Wie gut dies erfüllt ist, zeigt Fig. 7.

Für eine Abschätzung der Größe der Proportionalitätskonstante γ werde der Kristall als isotrop betrachtet. Dann kann die obige Formel für γ verwendet werden. Die ungefähre Größe von E_0 bekommt man, wenn man annimmt, daß die Änderung des Bandabstandes ΔE_g vorwiegend durch die Verschiebung von nur einer Bandkante (unterer Rand des Leitungsbandes bzw. oberer Rand des Valenzbandes) zustandekommt. Dann gilt beispielsweise $\Delta E_g \approx \Delta E_c = E_c - E_c(0)$ und damit $\Delta E_g \approx E_0 \cdot \delta V/V$. Für die Bestimmung von $\Delta E_g \cdot V/\delta V$ wird eine Messung der Verschiebung der Eigenabsorptionskante bei Anwendung eines hydrostatischen Drucks herangezogen¹⁸ ($\Delta E/P = 2,75 \times 10^{-6} \text{ eV/bar}$). Der Zusammenhang zwischen dem Druck P und der relativen Volumenänderung $\delta V/V$ ist $\delta V/V = (2s_{11} + 2s_{12} + 4s_{13} + s_{33})P$. Die s_{ik} sind Elemente des Kompressibilitätstensors. Ihre Größe ist bekannt¹⁹. Dann ergibt sich: $E_0 = 3,94 \text{ eV}$. Für eine longitudinale Schallgeschwindigkeit $c_{SL} = 6,078 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ ¹⁹ berechnet sich dann γ zu

$$\gamma = 0,48 \left(\frac{m}{m_0} \right) 10^{-7} \text{ eV}/(^{\circ}\text{K})^2.$$

Sowohl für Elektronen mit $m_c/m_0 = 0,38$ ²⁰ bzw. $m_c/m_0 = 0,25$ ²¹⁻²³, als auch für Löcher mit $m_v/m_0 = 1,8$ ²⁰ ist dieser Wert zu klein, um die beobachtete Bandverschiebung mit $\gamma = 0,74 \times 10^{-6} \text{ eV}/(^{\circ}\text{K})^2$ zu erklären.

¹⁶ ANSELM, A.J.: Einführung in die Halbleitertheorie, S. 264. Berlin: Akademie-verlag 1964.

¹⁷ ROBIE, R.A., and J.L. EDWARDS: J. Appl. Phys. **37**, 2659 (1966).

¹⁸ KNELL, R., and D. LANGER: Bull. Am. Phys. Soc. **11**, 226 (1966).

¹⁹ BATEMAN, T.B.: J. Appl. Phys. **33**, 3309 (1962).

²⁰ DIETZ, R.E., J.J. HOPFIELD, and D.G. THOMAS: J. Appl. Phys., Suppl. **32**, 2282 (1961).

²¹ BAER, W.S.: Bull. Am. Phys. Soc. **11**, 226 (1966).

²² WEIHER, R.L.: Phys. Rev. **152**, 736 (1966).

²³ MOLLWO, E., u. R. TILL: phys. stat. sol. (im Druck).

Bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht man, wenn man den von MAHAN berechneten Wert für die Wechselwirkung von Löchern aus einem entarteten Valenzband mit transversal akustischen Phononen verwendet:

$$\gamma_h^{TA} = \frac{k_B^2}{18 \rho \hbar^3 c_{ST}^3} (m_1 + m_2) [3/5 D_u'^2 + 2/5 D_u^2]$$

Schallgeschwindigkeit für Scherwellen $c_{ST} = 2,735 \times 10^5$ cm/sec¹⁹.

Die beiden Deformationspotentiale D_u' und D_u sind nicht bekannt. Nimmt man jedoch für beide den nicht unvernünftigen Wert von 4 bis 5 eV an und für $(m_1 + m_2)$ den Wert $3m_0$, so wird damit das γ_h^{TA} gleich dem gemessenen γ .

Die Abschätzungen ergeben somit, daß die quadratische Abhängigkeit der Excitonenlinienverschiebung von der Temperatur auf eine Deformationspotentialkopplung der Löcher an transversal akustische Phononen zurückzuführen sein dürfte.

b) Temperaturabhängigkeit der Linienbreite

Die Energie eines gebundenen Excitons ist vom Deformationszustand seiner Kristallgitterumgebung abhängig. Die thermisch angeregten akustischen Gitterschwingungen erzeugen Deformation, deren zeitlicher Mittelwert gleich null ist, wenn man sie in 1. Näherung als harmonische Schwingungen ansetzt. Was bei diesem Ansatz jedoch nicht verschwindet, ist ihr mittleres Schwankungsquadrat. Diese zeitliche Schwankung der Gitterdeformation bedingt eine zeitliche Schwankung der Energie (Eigenfrequenz) des gebundenen Excitons und damit eine Linienverbreiterung.

Nimmt man an, daß es sich bei den betrachteten Excitonenlinien um klassische Dipolstrahlung handelt, so müßten sie eine natürliche Halbwertsbreite von 10^{-7} eV haben. Extrapoliert man die gemessenen Halbwertsbreiten nach dem in Fig. 8 eingezeichneten Zusammenhang $H = \alpha T^2$ zu tiefen Temperaturen hin, so würde die natürliche Halbwertsbreite erst bei 0,4 °K erreicht. Für höhere Temperaturen wäre demnach die Deformationsverbreiterung für die beobachtbare Linienbreite verantwortlich.

Die nach dieser Vorstellung zu erwartende Lebensdauer der gebundenen Excitonen liegt bei etwa 10^{-8} sec. Dieser Wert ist durchaus vereinbar mit den Abklingdauer-Messungen, welche eine obere Grenze von 5×10^{-8} sec ergeben. Die untere Grenze von etwa 10^{-10} sec ergibt sich über die Unschärferelation aus der Linienbreite bei 4,2 °K.

Quantitative Herleitung der Deformationsverbreiterung. Die Deformation $A(t)$ eines kleinen Gitterbereiches, welcher longitudinal akustischen Gitterschwingungen mit dem Wellenzahlvektor q ausgesetzt ist,

ergibt sich bei festgehaltener Zeit t als Summe über alle vorhandenen Wellen:

$$A(t) = \sum_q a_q \sin(\omega_q t + \varphi_q)$$

φ_q = willkürliche Phase, a_q = Amplitude der relativen Längenänderung.

Mittleres Schwankungsquadrat:

$$\begin{aligned} \overline{[\Delta A(t)]^2} &= \overline{\left[\sum_q a_q \sin(\omega_q t + \varphi_q) \right]^2} = \overline{\left[\sum_q a_q \sin(\omega_q t + \varphi_q) \right]^2} \\ &= \overline{\left[\sum_q a_q \sin(\omega_q t + \varphi_q) \right]^2} = \sum_q \frac{1}{2} a_q^2. \end{aligned}$$

Die Energie einer in Richtung der c -Achse laufenden Welle mit der Amplitude a_q ist:

$$E_q = \int_0^L \frac{c_{33}}{2} F dx a_q^2 = \frac{c_{33}}{2} a_q^2 V$$

c_{33} = Elastizitätskonstante, F = Querschnittsfläche, L = Länge, V = Volumen = $F \cdot L$.

Nach DEBYE ist die Zahl $N(T)$ der angeregten Gitterschwingungen bei der Temperatur T :

$$N(T) = \int_0^{q_{\max}} \frac{1}{e^{E_q/k_B T} - 1} \cdot \frac{V \cdot 4\pi q^2 \hbar^3 dq}{h^3}$$

$$E_q = v_0 \hbar q; \quad v_0 = \sqrt{\frac{c_{33}}{\rho}}$$

v_0 = Schallgeschwindigkeit für Longitudinalwellen in Richtung der c -Achse.

Daraus folgt:

$$\overline{a^2} = \overline{[\Delta A(t)]^2} = \sum_q \frac{E_q}{c_{33} V}$$

geht über in:

$$\overline{a^2} = \int_0^{k_B \Theta} \frac{E}{c_{33} V} \cdot \frac{1}{e^{E/k_B T} - 1} \cdot \frac{V \cdot 4\pi E^2 dE}{h^3 v_0^3} = \frac{4\pi}{h^3 v_0^5 \rho} (k_B T)^4 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1},$$

wobei $\hbar v_0 q_{\max} = E_{\max} = k_B \Theta$ und $x = E/k_B T$ (k_B = Boltzmannkonstante). Für $T \ll \Theta$ ist dann

$$\overline{a^2} = \frac{\pi^2 k_B^4 T^4}{30 \hbar^3 v_0^5 \rho}.$$

Bezeichnet man mit b die relative Längenänderung, die eine Energieverschiebung der gebundenen Excitonen um den Betrag H bewirkt, so ist der Quotient aus beiden gleich dem Deformationspotential: $H/b = U$.

Setzt man $b = \sqrt{a^2}$, dann ergibt sich die Halbwertsbreite H zu:

$$H = \left(\frac{\pi^2 k_B^4}{30 \hbar^3 v_0^5 \rho} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot U \cdot T^2.$$

Setzt man $v_0 = 6200 \text{ m/sec}^{24}$ und $\rho = 5,66 \text{ g/cm}^3^{25}$ ein, so ergibt sich:

$$H = 0,44 \times 10^{-6} \cdot U T^2 / (^{\circ}\text{K})^2.$$

Dieses Ergebnis entspricht der in Fig. 8 eingezeichneten Geraden $H = \alpha T^2$. Für $U = 1,4 \text{ eV}$ stimmt es außerdem mit dem experimentell gefundenen Wert $\alpha = 0,6 \times 10^{-6} \text{ eV}/(^{\circ}\text{K})^2$ überein.

Eine Abschätzung für U erhält man z.B. aus den Messungen der Linienverschiebung für uniaxiale Verspannung parallel zur c -Achse:

$$\Delta E = U \cdot \Delta l/l.$$

Ohne Berücksichtigung der Querkontraktion: $\Delta l/l = s_{33} S$. Beide Beziehungen zusammen: $U = \Delta E / s_{33} S$. Mit dem experimentellen Wert aus Fig. 9: $\Delta E/S = 2,3 \times 10^{-4} \text{ eV/kp/mm}^2$ und $s_{33} = 0,64 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}^{24}$ ergibt sich: $U \approx 3,6 \text{ eV}$.

Fast derselbe Wert ergibt sich für U in Kap. IVa (dort mit E_0 bezeichnet).

Der mit diesem Deformationspotential berechnete Wert für die Linienbreite ist damit etwa 2,5fach so groß wie der experimentell beobachtete.

Herrn Professor Dr. E. MOLLWO möchte ich für die Überlassung dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen besonders danken.

Diese Arbeit wurde mit Leihgaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Für die Überlassung der benötigten Mengen an flüssigem Helium bin ich der Firma Siemens AG (Forschungslabor Erlangen) sehr zu Dank verpflichtet.

²⁴ SOLBRIG, CHR.: Z. Physik **184**, 293 (1965).

²⁵ KREBS, E.: Erlanger Diplomarbeit 1959 (unveröffentlicht).

CHRISTIAN SOLBRIG
Institut für Angewandte Physik
der Universität
8520 Erlangen, Glückstraße 9

Lebenslauf

Am 26.3.1937 wurde ich, Christian Solbrig, als einziges Kind der Eheleute Marie und Richard Solbrig zu Erlangen geboren. Der Wohnort meiner Eltern war Bubenreuth bei Erlangen. 1943 kam ich in die Volksschule nach Erlangen. Im Dezember desselben Jahres starb mein Vater im Lazarett von Königsberg/Ostprien an einer in Rußland erlittenen Verwundung. Nach vier Volksschuljahren trat ich im September 1947 in die Ohm-Oberrealschule in Erlangen ein, wo ich im Sommer 1956 die Reifeprüfung ablegte. Beginnend mit dem Wintersemester 1956/57 studierte ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen Physik. Am 27.2.59 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab. Ab März 1960 war ich zur Anfertigung meiner Diplomarbeit im Institut für angewandte Physik der Universität Erlangen unter Leitung von Herrn Professor Dr.E.Mollwo tätig. Am 26.2.62 legte ich die Diplom-Hauptprüfung für Physik ab. Seit dem 1.3.1962 bin ich am obengenannten Institut als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle beschäftigt.

